

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

New 5-substituted 3-cyanoaryl-pyrazole derivatives - used as pre- or post-emergence, total or selective herbicides, prepared from new cyanoaryl compounds and hydrazine or derivative

Patent Assignee: BAYER AG

Inventors: DOLLINGER M; LINKER K; REUBKE K; SCHALLNER O

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19622189	A1	19971204	DE 1022189	A	19960603	199803	B
WO 9746535	A1	19971211	WO 97EP2580	A	19970521	199804	
AU 9729585	A	19980105	AU 9729585	A	19970521	199821	
EP 906285	A1	19990407	EP 97923954	A	19970521	199918	
			WO 97EP2580	A	19970521		
BR 9709521	A	19990810	BR 979521	A	19970521	199953	
			WO 97EP2580	A	19970521		
CN 1227545	A	19990901	CN 97197015	A	19970521	199953	
JP 2000512275	W	20000919	WO 97EP2580	A	19970521	200050	
			JP 98500145	A	19970521		

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1022189 A (19960603)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19622189	A1		31	C07D-231/18	
WO 9746535	A1			C07D-231/20	
Designated States (National): AU BB BG BR BY CA CN CZ HU IL JP KR KZ LK MX NO NZ PL RO RU SK TR UA US					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE					
AU 9729585	A			C07D-231/20	Based on patent WO 9746535
EP 906285	A1	G		C07D-231/20	Based on patent WO 9746535
Designated States (Regional): DE DK ES FR GB IT					
BR 9709521	A			C07D-231/20	Based on patent WO 9746535
CN 1227545	A			C07D-231/20	
JP 2000512275	W		71	C07D-231/20	Based on patent WO 9746535

Abstract:

DE 19622189 A

3-(4-Cyanophenyl)-pyrazoles of formula (I) are new. Q = O, S, SO or SO₂; R₁, R₂ = H or (all optionally substituted) alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl or cycloalkylalkyl; R₃ = H, halogen or optionally substituted alkyl; R₄ = H or halogen; R₅ = H, OH, SH, NH₂, NHOH, halogen, Q₁R₆, NHR₆, NHOR₆, NHSO₂R₆, N(SO₂R₆)₂, CQ₁R₆, CQ₁-Q₂-R₆, CQ₁-NHR₆, Q₂-CQ₁R₆, NH-CQ₁R₆,

N(SO₂R₆)-CQ1R₆, Q2-CQ1-Q2R₆, NHCQ1-Q2R₆ or Q2-CQ1-NHR₁; Q₁,Q₂ = O or S; R₆ = alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl, aryl, aralkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-alkyl (all optionally substituted); the following compounds are excluded :

1-methyl-3-(4-cyano-2-fluorophenyl)-4-(chloro or bromo)-5-difluoromethoxy-pyrazole,

1-methyl-3-(4-cyano-2-fluoro-5-(nitro, ethylsulphonylamino, ethoxycarbonylmethoxy, methylthio, amino, hydroxy, chloro, aminosulphonyl or fluorosulphonyl)-phenyl)-4-chloro-5-difluoromethoxy-pyrazole and

1-methyl-3-(4-cyano-2-chlorophenyl)-4-chloro-5-difluoromethoxy-pyrazole.

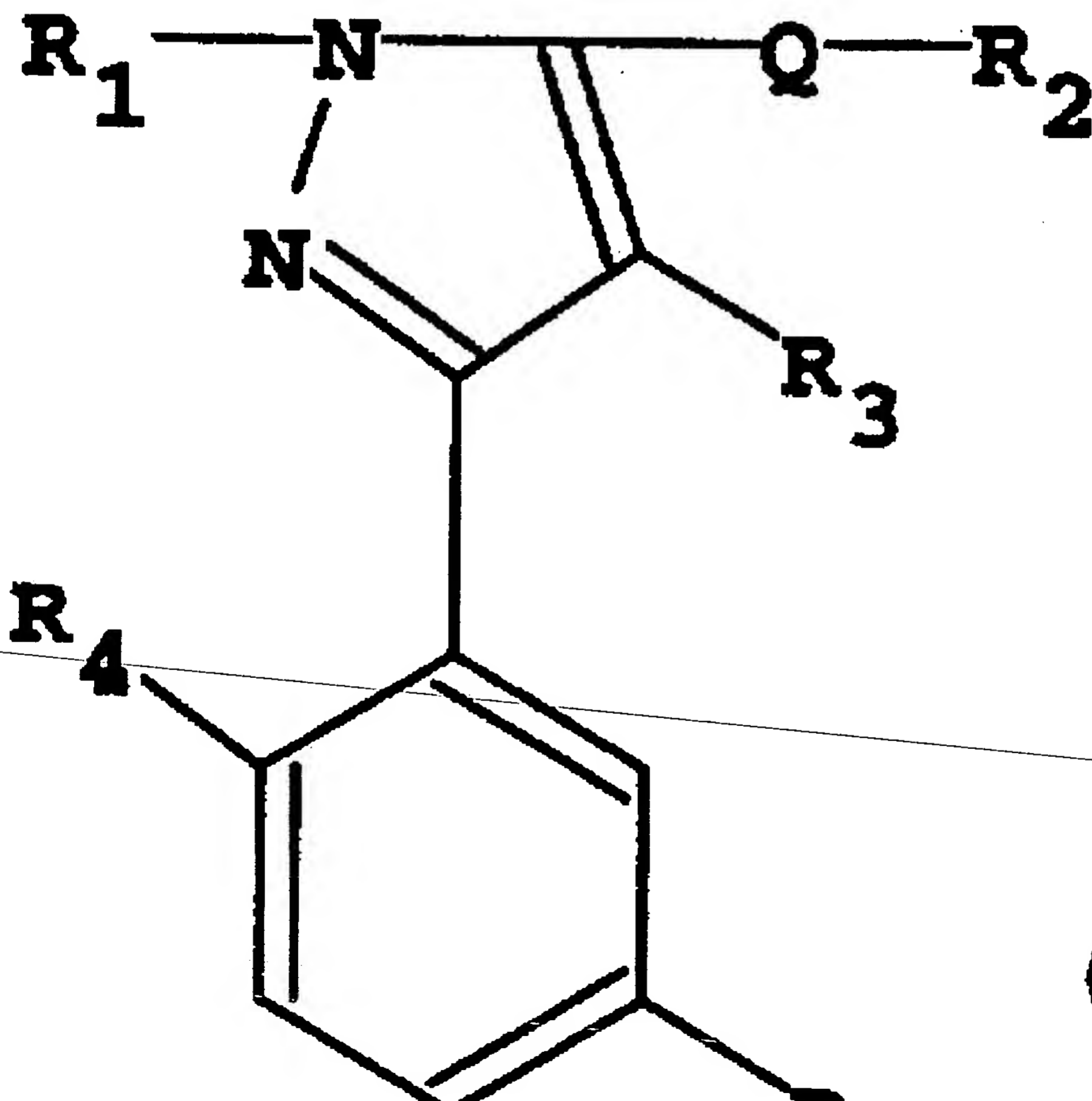
Certain intermediates are also claimed.

USE - (I) are herbicides (claimed), useful as defoliants, desiccants, germination inhibitors and especially weed killers. They may be used as total or selective herbicides (depending on application rate), especially as pre- or post emergence selective herbicides for combatting mono- or dicotyledonous weeds in mono- or dicotyledonous crops. Typically they show strong and selective pre-emergence herbicidal activity against weeds such as Digitaria, Setaria, Amaranthus, Datura and Solanum in crops such as maize, soya and cotton.

Application rate is 0.001-10 (preferably 0.005-5) kg/ha.

ADVANTAGE - (I) have stronger herbicidal activity and/or better crops compatibility compared with related known compounds.

Dwg.0/0



(I)

Derwent World Patents Index
© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 11602834

OK

(12)



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off enlegungsschrift
⑩ DE 196 22 189 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 22 189.7
㉑ Anmeldetag: 3. 6. 96
㉒ Offenlegungstag: 4. 12. 97

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 D 231/18

C 07 D 231/20
A 01 N 43/56
C 07 D 405/12
C 07 C 255/50
C 07 C 255/57
C 07 C 327/36
// (C 07 D 405/12,
231:18,325:00)

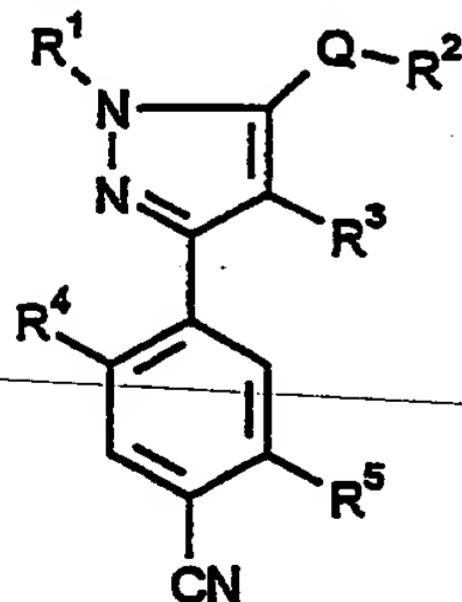
DE 196 22 189 A 1

㉓ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉔ Erfinder:
Schallner, Otto, Dr., 40789 Monheim, DE; Linker,
Karl-Heinz, 51377 Leverkusen, DE; Reubke,
Karl-Julius, Dr., 51085 Köln, DE; Dollinger, Markus,
Dr., 51381 Leverkusen, DE

⑤④ 3-Cyanoaryl-pyrazole

⑤⑤ Die Erfindung betrifft neue 3-Cyanoaryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I)



(I),

-NH-O-R⁶, -NH-SO₂-R⁶, -N(SO₂-R⁶)₂, -CQ¹-R⁶, -CQ¹-Q²-R⁶,
-CQ¹-NH-R⁶, -Q²-CQ¹-R⁶, -NH-CQ¹-R⁶, -N(SO₂-R⁶)(CQ¹-R⁶),
-Q²-CQ¹-Q²-R⁶, -NH-CQ¹-Q²-R⁶ oder -Q²-CQ¹-NH-R⁶ steht,
wobei Q¹ und Q² jeweils für Sauerstoff oder Schwefel
stehen und R⁶ für jeweils gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Aryl-
alkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,
wobei die Verbindungen 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phe-
nyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-
2-fluor-phenyl)-4-brom-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-
3-(4-cyano-2-fluor-5-nitro-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-
pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethylsulfonylamino-
phenyl)-4-chlor-5-
difluormethoxy-pyrazol, ...

in welcher
Q für Sauerstoff (O), Schwefel (S), SO oder SO₂ steht,
R¹ für Wasserstoff oder für jeweils g g benenfalls substitu-
iertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl
steht,
R² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substitu-
iertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl
steht,
R³ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substitu-
iertes Alkyl steht,
R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht und
R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Hydroxyami-
no, Hal gen, oder für in n der Reste -Q-R⁶, -NH-R⁶,

Die f genden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

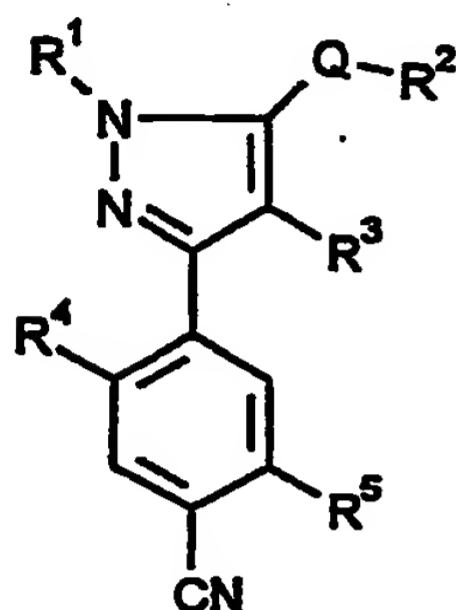
DE 196 22 189 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue 3-Cyanoaryl-pyrazole, Verfahren zu ihrer Herstellung, neue Zwischenprodukte und ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 3-Aryl-pyrazole herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP 361114, EP 447055, WO 92/02509, WO 92/06962, WO 94/26109, WO 95/33728, WO 96/01255). Die herbizide Wirksamkeit und die Kulturpflanzen-Verträglichkeit dieser Verbindungen sind jedoch nicht immer ganz zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen 3-Cyanoaryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) gefunden



(I),

in welcher

Q für Sauerstoff (O), Schwefel (S), SO oder SO₂ steht,

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

R² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

R³ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht und

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Hydroxyamino, Halogen, oder für einen der Reste -Q-R⁶, -NH-R⁶, -NH-O-R⁶, -NH-SO₂-R⁶, -N(SO₂-R⁶)₂, -CQ¹-R⁶, -CQ¹-Q²-R⁶, -CQ¹-NH-R⁶, -Q²-CQ¹-R⁶, -NH-CQ¹-R⁶, -N(SO₂-R⁶)(CQ¹-R⁶), -Q²-CQ¹-Q²-R⁶, -NH-CQ¹-Q²-R⁶ oder -Q²-CQ¹-NH-R⁶ steht,

wobei Q¹ und Q² jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen und R⁶ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

wobei die Verbindungen 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-brom-5-difluormethoxypyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-nitro-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxypyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethylsulfonylamino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethoxycarbonylmethoxyphenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-methylthio-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-amino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-hydroxy-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-aminosulfonylphenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol und 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-fluorsulfonyl-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol (bekannt aus WO 96/01255) durch Disclaimer ausge-

nommen sind.

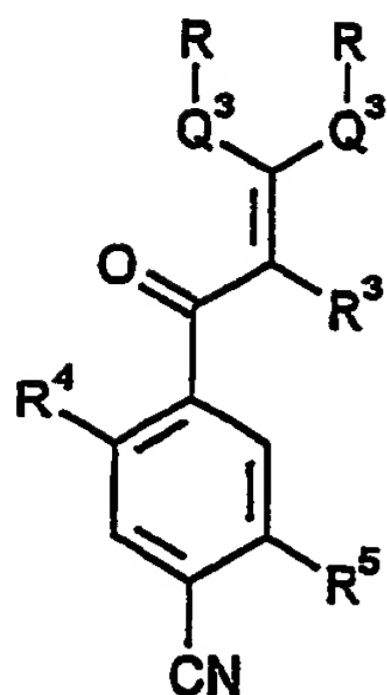
Man erhält die neuen 3-Cyanoaryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I), wenn man Hydrazin oder dessen Derivate der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Cyanoarylcarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)



(III),

in welcher

R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

Q^3 für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für Wasserstoff oder Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 – C_6 -Alkyl, steht,

– und/oder gegebenenfalls Tautomeren der Verbindungen der Formel (III) –

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

und gegebenenfalls an den so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) im Rahmen der obigen Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach üblichen Methoden in andere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß obiger Substituentendefinition umgewandelt werden, beispielsweise durch übliche Alkylierungs-, Acylierungs- oder Sulfonylierungsreaktionen (z. B. R^2 : $H \rightarrow CH_3$, CHF_2 , C_2H_5 , $CH_2CH=CH_2$; R^5 : $OH \rightarrow OCH_3$, OC_2H_5 , $OCHF_2$, $OCH_2CH=CH_2$, $OCOCH_3$; $SH \rightarrow SCH_3$, SC_2H_5 ; $NH_2 \rightarrow NHC_3H_7$, $NHCOCH_3$, $NHSO_2CH_3$), durch Schwefelungsreaktionen (z. B. OR^2 : $OH \rightarrow SH$), durch Oxidationsreaktionen (z. B. $S \rightarrow SO$, SO_2) oder durch elektrophile oder nucleophile Substitutionsreaktionen (z. B. R^3 : $H \rightarrow Cl$, Br ; R^5 : $F \rightarrow OH$, SH , NH_2) – vgl. auch die Herstellungsbeispiele.

Die neuen 3-Cyanoaryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl jeweils geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I),

in welcher

Q für Sauerstoff (O), Schwefel (S), SO oder SO_2 steht,

R^1 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 – C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R^2 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C_1 – C_4 -Alkoxy oder C_1 – C_4 -Alkylthio substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R^3 für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C_1 – C_4 -Alkoxy oder C_1 – C_4 -Alkylthio substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R^4 für Wasserstoff oder Halogen steht und

R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Hydroxyamino, Halogen, oder für einen der Reste $-Q-R^6$, $-NH-R^6$, $-NH-O-R^6$, $-NH-SO_2-R^6$, $-N(SO_2-R^6)_2$, $-CQ^1-R^6$, $-CQ^1-Q^2-R^6$, $-CQ^1-NH-R^6$, $-Q^2-CQ^1-R^6$, $-NH-CQ^1-R^6$, $-N(SO_2-R^6)(CQ^1-R^6)$, $-Q^2-CQ^1-Q^2-R^6$, $-NH-CQ^1-Q^2-R^6$ oder $-Q^2-CQ^1-NH-R^6$ steht,

wobei Q^1 und Q^2 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen und R^6 für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Alkylthio, C_1 – C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1 – C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_1 – C_4 -Alkylamino-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C_1 – C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1 – C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_1 – C_4 -Alkylamino-carbonyl substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C_1 – C_4 -Alkyl-carbonyl oder C_1 – C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy, C_1 – C_4 -Alkylthio, C_1 – C_4 -Halogenalkylthio, C_1 – C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 – C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 – C_4 -Alkylamin oder Dimethylamino substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenen-

falls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils g g benenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Halogenalkylthio, C₁—C₄-Alkylsulfinyl, C₁—C₄-Alkylsulfonyl, C₁—C₄-Alkylamino oder Dimethylamino substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Stickstoffatomen und/oder 1 oder 2 Sauerstoffatomen und/oder in einem Schwefelatom in der Heterocyclylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

wobei die Verbindungen 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-brom-5-difluormethoxypyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-nitro-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxypyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethylsulfonylamino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethoxycarbonylmethoxyphenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-methylthio-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-amino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-hydroxy-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-aminosulfonylphenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol und 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-fluorsulfonyl-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol (bekannt aus WO 96/01255) durch Disclaimer ausgenommen sind.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

Q für Sauerstoff (O), Schwefel (S), SO oder SO₂ steht,

R¹ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

R² für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Fluor, Chlor oder Brom steht und

R⁵ für Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom oder für einen der Reste —Q—R⁶, —NH—R⁶, —NH—O—R⁶, —NH—SO₂—R⁶, —N(SO₂—R⁶)₂, —CQ¹—R⁶, —CQ¹—Q²—R⁶, —CQ¹—NH—R⁶, —Q²—CQ¹—R⁶, —NH—CQ¹—R⁶, —N(SO₂—R⁶)(CQ¹—R⁶), —Q²—CQ¹—Q²—R⁶, —NH—CQ¹—Q²—R⁶ oder —Q²—CQ¹—NH—R⁶ steht,

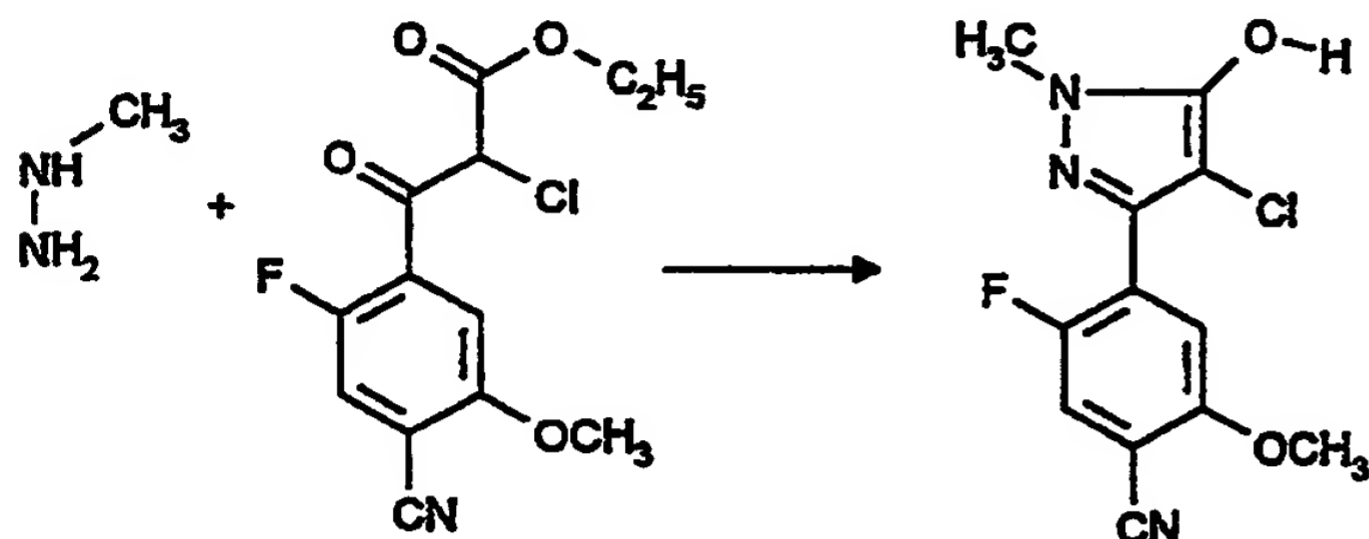
wobei Q¹ und Q² jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen und R⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl oder Ethylaminocarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Brom, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Brom, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclalkyl aus der Reihe Oxiranyl, Oxetanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Dioxolanyl, Thienyl, Tetrahydrothienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Pyrazolylmethyl, Furylmethyl, Thienylmethyl, Oxazolylmethyl, Isoxazolylmethyl, Thiazolylmethyl, Pyridinylmethyl, Pyrimidinylmethyl steht,

wobei die Verbindungen 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-brom-5-difluormethoxy-5pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-nitro-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxypyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethylsulfonylamino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethoxycarbonylmethoxyphenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-methylthio-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-amino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-hydroxy-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-aminosulfonylphenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol und 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-fluorsulfonyl-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol (bekannt aus WO 96/01255) durch Disclaimer ausge-

nommen sind.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- der Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Verwendet man beispielsweise Methylhydrazin und 2-Chlor-2-(4-cyano-2-fluor-5-methoxy-benzoyl)-essigsäure-ethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydrazinderivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) hat R^1 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 angegeben wurde.

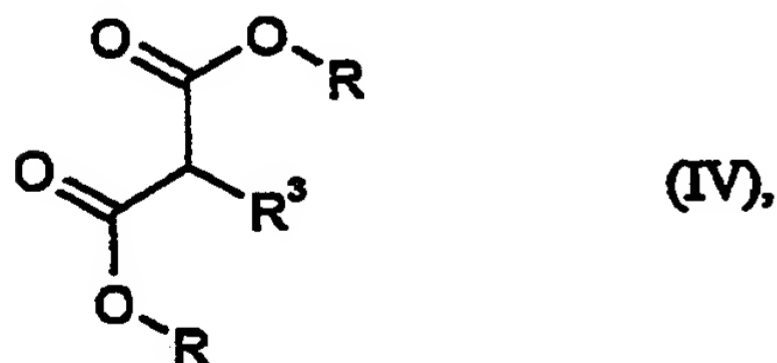
Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannte Syntheschemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Cyanoarylcarbonyl-essigsäurederivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben R^3 , R^4 und R^5 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^3 , R^4 und R^5 angegeben wurden;

R steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

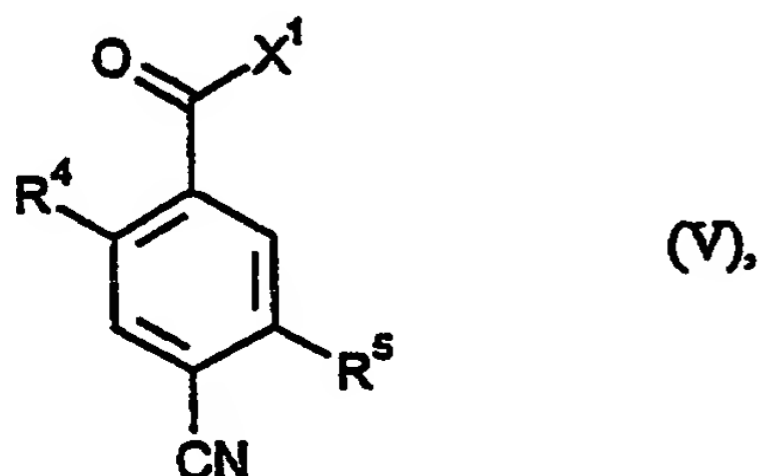
Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind mit Ausnahme der Verbindung 2-(4-Cyano-2-fluor-benzoyl)-essigsäure-ethylester — alias ethyl 3-(4-cyano-2-fluorophenyl)-3-oxo-propionate (vgl. WO 96/01255) — noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind unter Ausnahme von 2-(4-Cyano-2-fluor-benzoyl)-essigsäureethylester als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Cyanoarylcarbonylverbindungen der Formel (III), bei denen Q^3 für Sauerstoff steht, wenn man Malonsäure oder deren Derivate der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

R und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben, — oder Salze von Verbindungen der Formel (IV) — mit Cyanobenzoylhalogeniden der allgemeinen Formel (V)



in welcher

R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben und

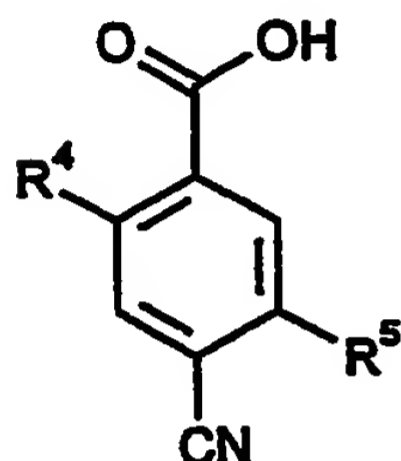
X^1 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z. B. Triethylamin, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z. B. Magnesiumchlorid und g gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Acetonitril, bei Temperaturen zwischen -20°C und $+50^\circ\text{C}$ umgesetzt und auf üblich Weis aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten Malonsäurederivate der Formel (IV) sind bekannte organische Synthesekemikalien.

Die weiter als Vorprodukte benötigten Cyanobenzoylhalogenide der Formel (V) sind mit Ausnahme der Verbindungen 4-Cyano-3-methoxy-benzoylchlorid (vgl. Arch. Pharm. 323 (1990), 507–512; EP 166609) und 4-Cyano-2-fluor-benzoylchlorid (vgl. WO 96/01255) noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind unter Ausnahme von 4-Cyano-3-methoxy-benzoylchlorid und 4-Cyano-2-fluor-benzoylchlorid als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Cyanobenzoylhalogenide der Formel (V), wenn man Cyanobenzoessäuren der allgemeinen Formel (VI)



(VI),

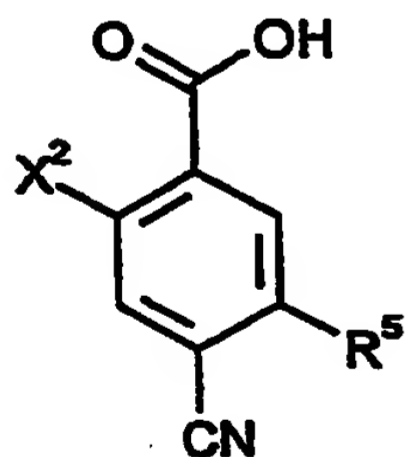
in welcher

R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln, wie z. B. Phosgen (oder dessen Dimerem oder Trimerem) oder Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z. B. N,N-Dimethylformamid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Tetrachlormethan, bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten Cyanobenzoessäuren der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Arch. Pharm. 323 (1990), 507–512; Collect. Czech. Chem. Commun. 40 (1975), 3009–3019; Chem. Pharm. Bull. 27 (1979), 3039–3048; J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1994, 1679–1684; Tetrahedron Lett. 31 (1990), 7223–7226; EP 166609; EP 351856; WO 93/15078).

Noch nicht aus der Literatur bekannt und als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind die Verbindungen der allgemeinen Formel (VIa)



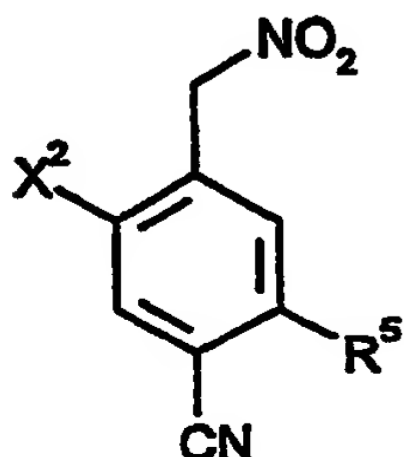
(VIa),

in welcher

R^5 die oben angegebene Bedeutung hat und

X^2 für Halogen, insbesondere für Fluor oder Chlor steht.

Man erhält die neuen Cyanobenzoessäuren der Formel (VIa), wenn man Nitromethylbenzonitrile der allgemeinen Formel (VII)



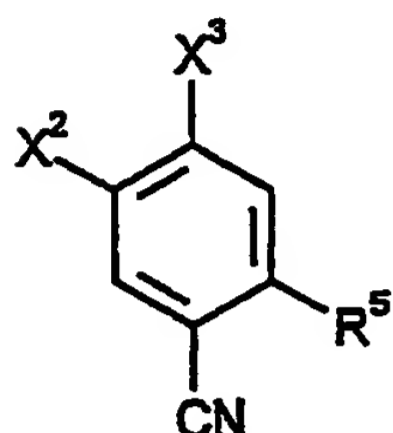
(VII),

in welcher

R^5 und X^2 die oben angegebene Bedeutung haben, mit Oxidationsmitteln, wie z. B. Kaliumpermanganat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Aceton, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele; vgl. auch J. Chem. Soc. 1949, 3374).

Die Nitromethylbenzonitrile der Formel (VII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (VII), wenn man Halogenbenzonitrile der allgemeinen Formel (VIII)



(VIII),

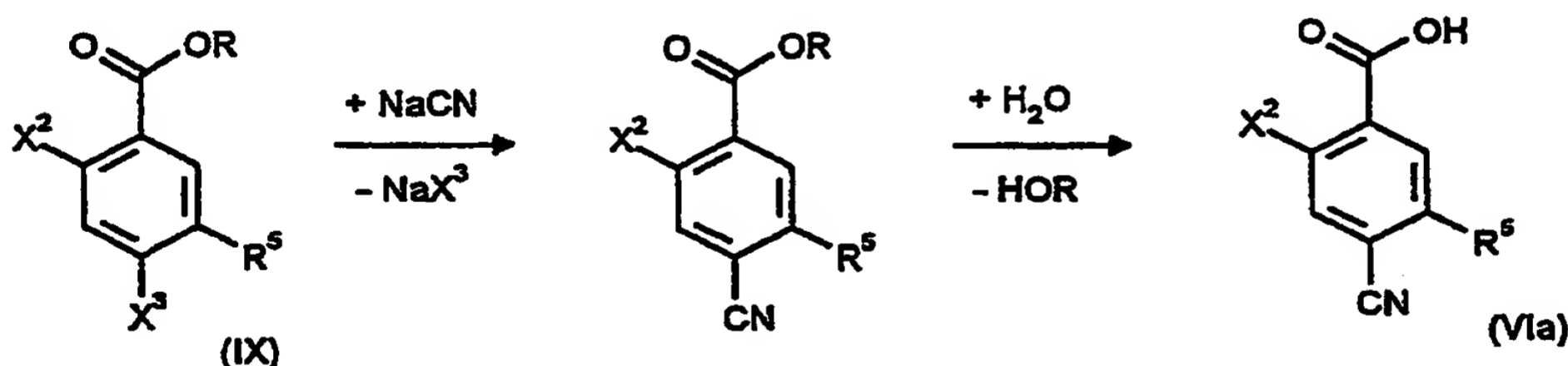
in welcher

R^5 und X^2 die oben angegebene Bedeutung haben und X^3 für Halogen, insbesondere für Fluor oder Chlor steht,

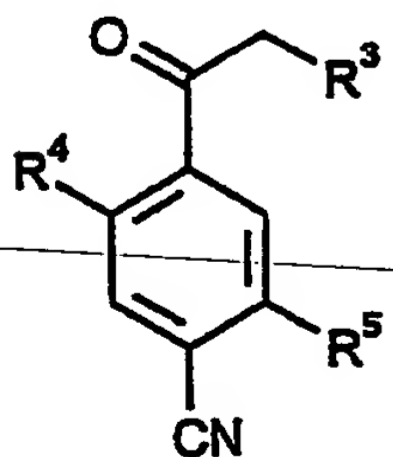
mit Nitromethan in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z. B. 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Essigsäureethylester, bei Temperaturen zwischen -20°C und $+40^\circ\text{C}$ umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Vorprodukte der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 191185, EP 433124, EP 43 1373, EP 497239, EP 557949, EP 566268, EP 635486).

Die Cyanobenzoessäuren der Formel (VIa) können auch ausgehend von bekannten halogenierten Benzoessäureestern der Formel (IX) — vgl. J. Chem. Eng. Data 13 (1968), 587—588; zitiert in C.A. 69 : 106150 — gemäß folgendem Formelschema erhalten werden (R : Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl; X^3 : Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor):



Man erhält die neuen Cyanoarylcarbonylverbindungen der Formel (X), bei denen Q^3 für Schwefel steht, wenn man Cyanoarylketone der allgemeinen Formel (X)



(X),

in welcher

R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Schwefelkohlenstoff (Carbondisulfid, CS_2) in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z. B. Kalium-*t*-butylat, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Tetrahydrofuran, und gegebenenfalls anschließend — vorzugsweise ohne Zwischenisolierung — mit einem Alkylierungsmittel, wie z. B. Methyljodid, bei Temperaturen zwischen -30°C und $+30^\circ\text{C}$ umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die so erhaltenen Ausgangsstoffe der Formel (X) können gegebenenfalls auch ohne Zwischenisolierung mit Hydrazinderivaten der Formel (II) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu den Wirkstoffen der Formel (I) umgesetzt werden.

Die Vorprodukte der Formel (X) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem. Pharm. Bull. 33 (1985), 1360—1366; EP 166609; EP 628550; WO 94/05153; Herstellungsbeispiele).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) kommen vor allem organisch Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methylisobutylketon; Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure oder Propionsäure, Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck — im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar — durchzuführen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewandten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalz und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteins-

mehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochen und fraktioniert natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablängen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche, oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxymid(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Asulam, Atrazine, Azimsulfuron, Benazolin, Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butylate, Cafenstrole, Carbetamide, Chlormethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinnemethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clopyralid, Clopyrasulfuron, Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Difenzoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Etobenzanid, Fenoxapropethyl, Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-butyl), Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurenol, Fluridone, Fluroxypyr, Flurprimidol, Flurtamone, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isoxaben, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metsulfuron(-methyl), Metribuzin, Molinate, Monolinuron, Naproamilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Paraquat, Pendimethalin, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyributicarb, Pyridate, Pyriothiac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quizalofop(-ethyl), Quizalofop(-p-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazon, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Tebutam, Tebuthiuron, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflursulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

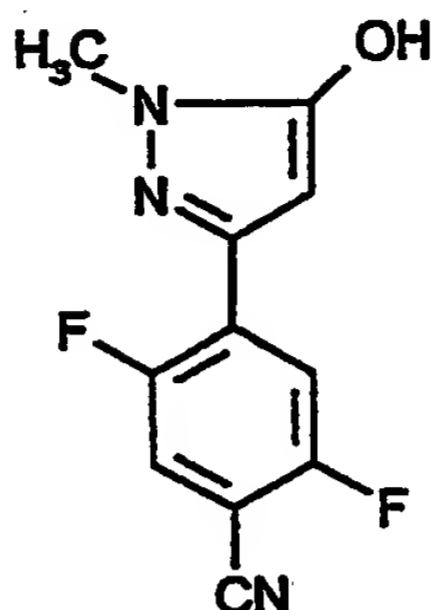
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor, als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von 55 der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

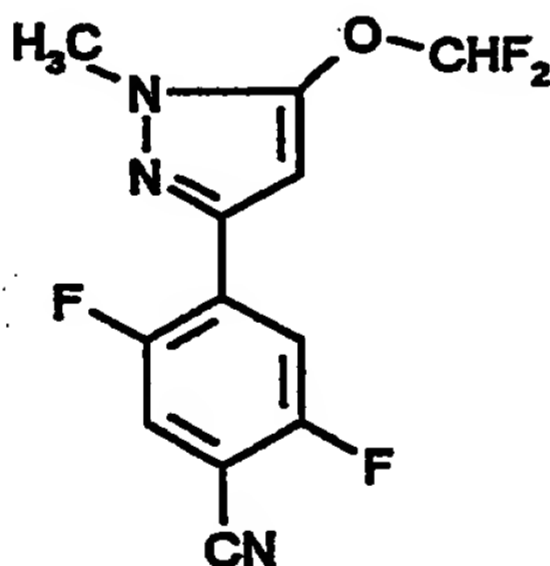
Beispiel 1



171 g (0,676 Mol) 2-(4-Cyano-2,5-difluor-benzoyl)-essigsäure-ethylester werden in 300 ml Essigsäure vorgelegt und bei einer Innentemperatur von ca. 40°C tropfenweise mit 36,3 g (0,80 Mol) Methylhydrazin versetzt. Anschließend wird die Mischung ca. 90 Minuten auf 90°C bis 100°C erhitzt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Man läßt die Mischung langsam abkühlen und gießt sie dann auf ca. 2 Liter Eiswasser. Das feste Produkt wird durch Absaugen isoliert, mit Wasser gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Dann wird es mit 600 ml Dichlormethan verrührt, abgesaugt und nochmals im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Man erhält 125 g (79% der Theorie) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 198°C.

Beispiel 2

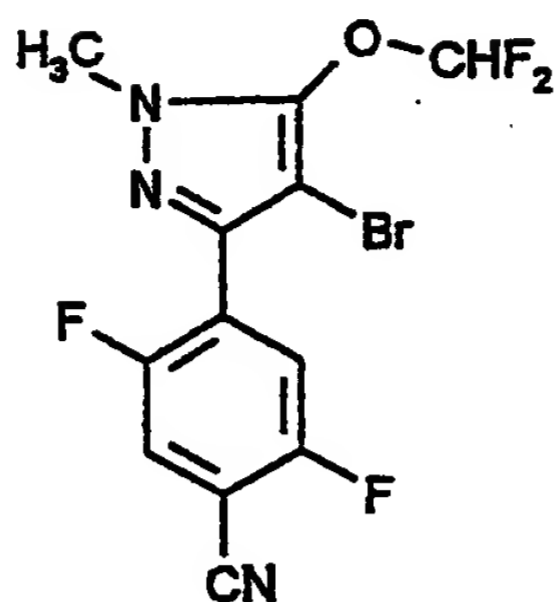


Eine Mischung aus 47 g (0,20 Mol) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol und 350 ml N,N-Dimethyl-formamid wird mit 55 g Kaliumcarbonat versetzt und ca. 60 Minuten auf 50°C erwärmt. Dann werden bei einer Innentemperatur zwischen 60°C und 70°C 100 g (1,16 Mol) Chlordifluormethan innerhalb von ca. 6 Stunden eingeleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand in 500 ml Wasser aufgenommen. Die wäßrige Suspension wird mit 2N-Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand viermal mit je 500 ml Hexan heiß digeriert. Von den vereinigten Hexan-Fractionen wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 24,6 g (43% der Theorie) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-difluormethoxy-1-methyl-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 80°C.

Aus dem in Hexan praktisch nicht löslichen Extraktionsrückstand kann durch Säulenchromatographie (mit Dichlormethan an Kieselgel) die isomere Verbindung 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-2-difluormethyl-1-methyl-pyrazol-5-on vom Schmelzpunkt 128°C isoliert werden.

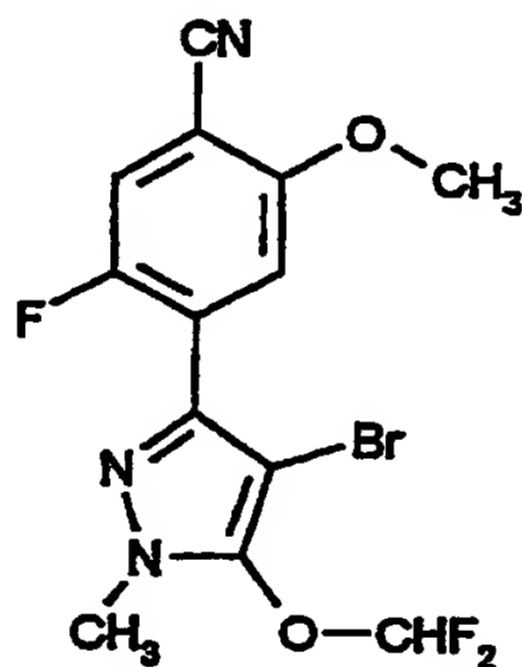
Beispiel 3



Zu einer Lösung von 2,85 g (10 mmol) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-2-difluormethyl-1-methyl-pyrazol-5-on in 20 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur (ca. 20°C) unter Rühren eine Lösung von 1,9 g (12 mmol) Brom in 5 ml Dichlormethan. Die Mischung wird drei Stunden bei ca. 20°C gerührt, mit 20 ml Dichlormethan verdünnt, mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit gesättigter wäßriger Kochsalz-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 3,5 g (96% der Theorie) 4-Brom-3-(4-cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-difluormethoxy-1-methyl-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 79°C.

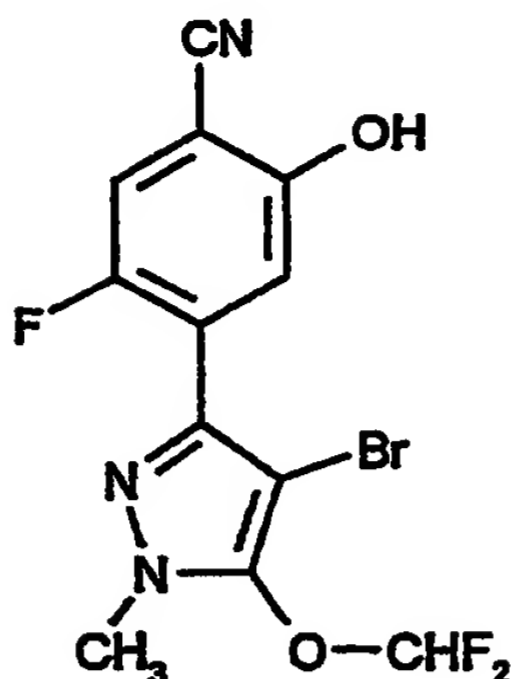
Beispiel 4



Zu einer Lösung von 0,5 g (6 mmol) Natriummethylat in 40 ml Acetonitril gibt man 1,5 g (4 mmol) 4-Brom-3-(4-cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-difluormethoxy-1H-pyrazol. Nach 16-stündigem Rühren bei Raumtemperatur (ca. 20°C) wird auf Wasser ausgetragen, mit Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Man erhält 1,1 g (75% der Theorie) 4-Brom-3-(4-cyano-2-fluor-5-methoxyphenyl)-1-methyl-5-difluormethoxy-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 155°C.

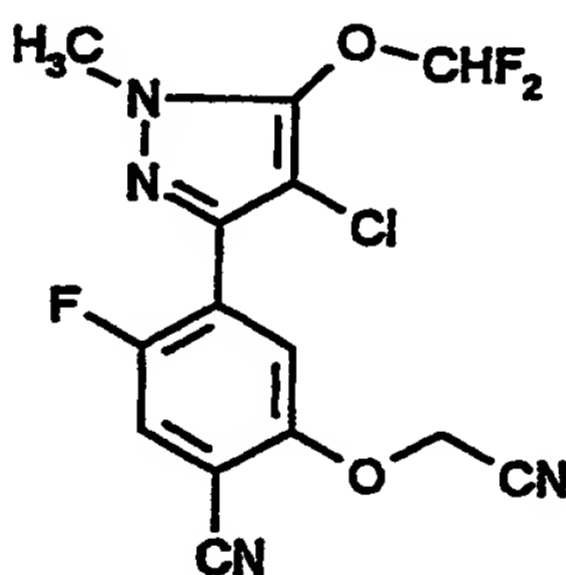
Beispiel 5



Zu einer Lösung von 18,8 g (0,05 Mol) 4-Brom-3-(4-cyano-2-fluor-5-methoxyphenyl)-1-methyl-5-difluormethoxy-1H-pyrazol in 100 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur (ca. 20°C) 150 ml (0,15 Mol) einer 1-molaren Lösung von Bortribromid in Dichlormethan. Nach 16-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und nacheinander mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Man erhält 8,3 g (46% der Theorie) 4-Brom-3-(4-cyano-2-fluor-5-hydroxyphenyl)-1-methyl-5-difluormethoxy-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 129°C.

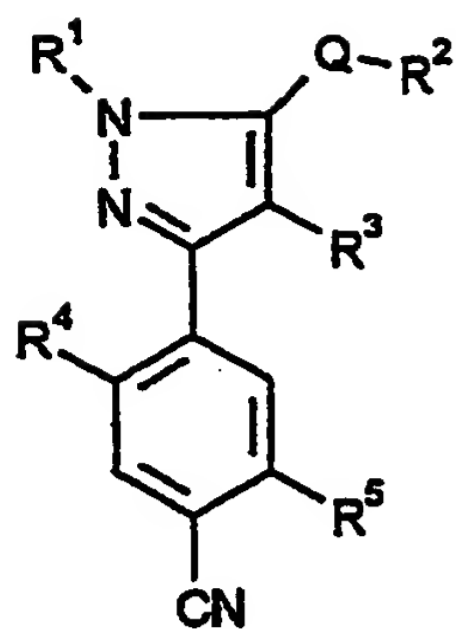
Beispiel 6



Zu einer Lösung von 1,9 g (6,0 mMol) 4-Chlor-3-(4-cyano-2-fluor-5-hydroxyphenyl)-5-difluormethoxy-1-methyl-1H-pyrazol in 50 ml Acetonitril gibt man 2,8 g (20 mMol) Kaliumcarbonat und 1,0 g (8 mMol) Bromacetonitril. Die Reaktionsmischung wird ca. 16 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) geführt und dann im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit 50 ml Wasser versetzt, mit 2N-Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit gesättigter wäßriger Kochsalz-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und das als Rückstand erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Dichlormethan, Kieselgel) gereinigt.

Man erhält 1,0 g (47% der Theorie) 5-(4-Chlor-5-difluormethoxy-1-methyl-1H-pyrazol-3-yl)-2-cyano-4-fluorophenoxyacetonitril vom Schmelzpunkt 104°C.

Analog zu den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

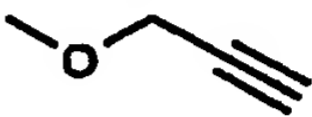
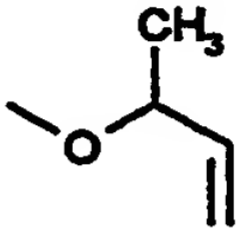
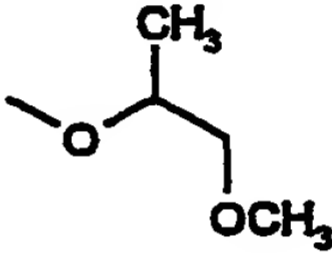
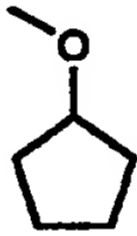
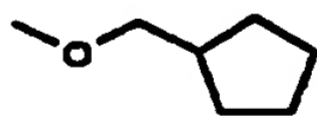


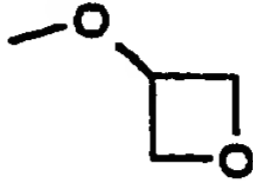
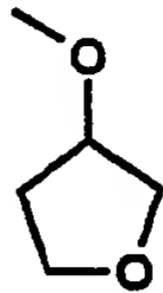

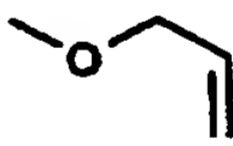
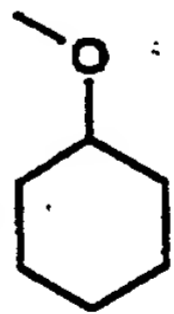
(I)

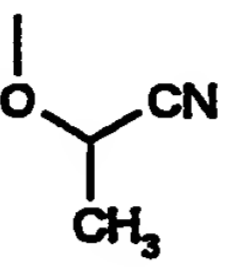
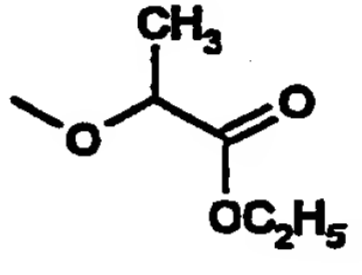
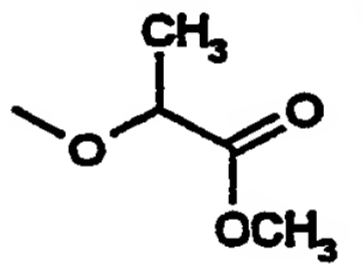
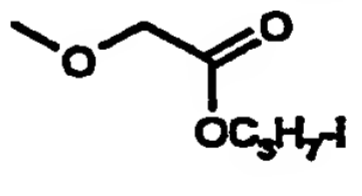
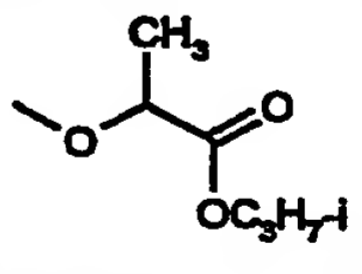
Tabelle 1

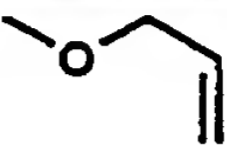
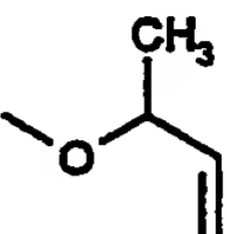
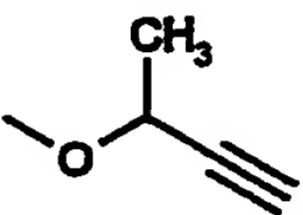
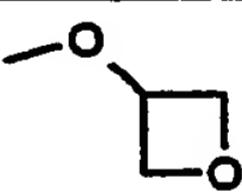
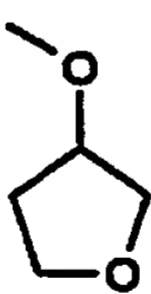

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

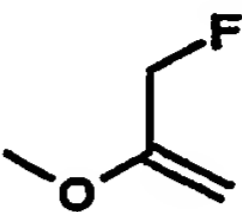
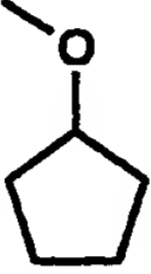
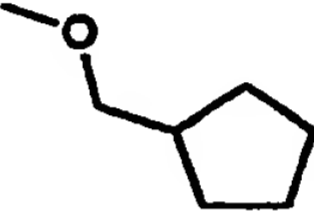
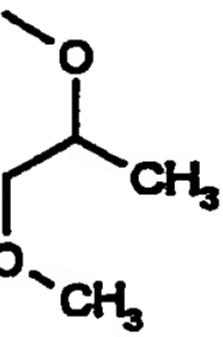
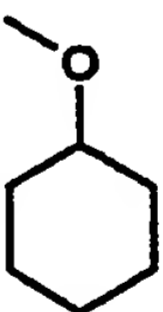
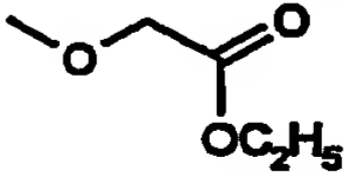
Bsp.- Nr.	Q	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Schmelz- punkt (°C)
7	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	F	77
8	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OC ₂ H ₅	80
9	O	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	F		55
10	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OC ₂ H ₅	94
11	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OC ₃ H ₇ i	93
12	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		96
13	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	NHSO ₂ CH ₃	138
14	O	CH ₃	H	CH ₃	F	F	171
15	O	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	F	F	104
16	O	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	F	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	42
17	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		70
18	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OCH ₃	150
19	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	43

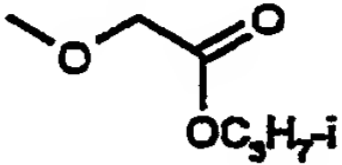
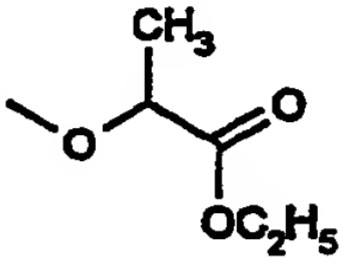
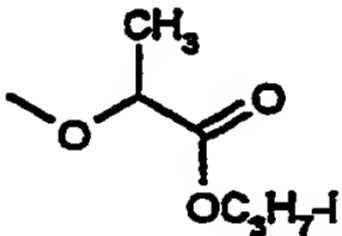
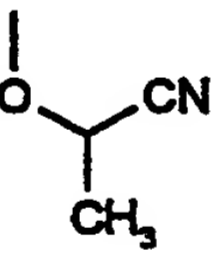
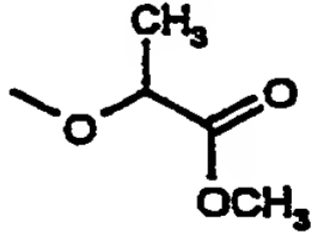
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
20	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OC ₃ H ₇ -i	48
21	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OCH ₂ CF ₃	99
22	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		90
23	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		47
24	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		26
25	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OCH ₂ C ₆ H ₅	88
26	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		(amorph)
27	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		(amorph)

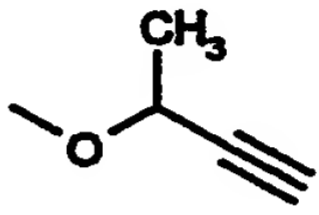
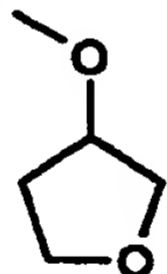
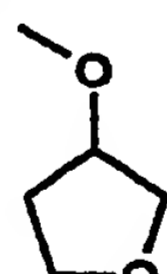
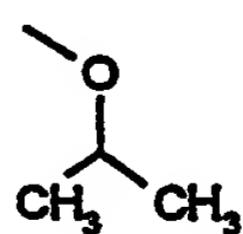
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
28	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		100
29	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		75
30	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		82
31	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OCH(CH ₂ F) ₂	60
32	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OC ₃ H _{7-n}	46
33	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	(amorph)
34	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		46
35	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		(amorph)

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
36	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		76
37	S	CH ₃	CH ₃	H	F	F	116
38	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OCH ₂ CH ₂ F	78
39	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OCH ₂ COOCH ₃	110
40	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		44
41	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		113
42	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	OCH ₂ CHF ₂	73
43	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		115
44	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F		56
45	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	N(SO ₂ CH ₃) ₂	175
46	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	NHSO ₂ CH ₃	139
47	S	CH ₃	CH ₃	Br	F	F	100
48	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OC ₃ H _{7-n}	71

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
49	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		46
50	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		69
51	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		70
52	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	36
53	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	33
54	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OCH ₂ CF ₃	109
55	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OCH(CH ₂ F) ₂	98
56	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OCH ₂ C ₆ H ₅	75
57	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		122
58	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		100
59	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		103

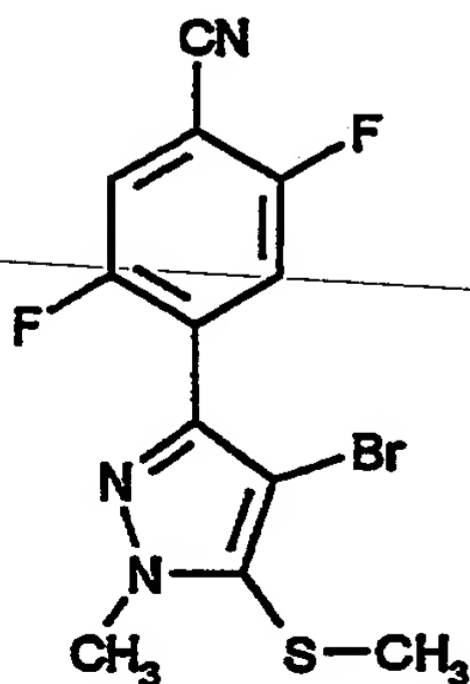
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
60	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		83
61	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		40
62	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		40
63	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		35
64	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		(amorph)
65	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	NHSO ₂ C ₂ H ₅	95
66	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		111

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
67	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		86
68	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		98
69	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OCH ₂ CHF ₂	88
70	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OCH ₂ CH ₂ F	89
71	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OCH ₂ CN	108
72	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		56
73	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	OCH ₂ COOCH ₃	89
74	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		74
75	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F		104
76	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	-N(SO ₂ CH ₃) ₂	64
77	O	CH ₃	CHF ₂	Br	F	-N(SO ₂ CH ₃)- (COC ₆ H ₅)	58
78	O	CH ₃	CHF ₂	Cl	F	-N(SO ₂ CH ₃)- (COC ₆ H ₅)	60

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
79	S	CH ₃	H	H	F	F	137
80	S	CH ₃	CHF ₂	H	F	F	104
81	S	CH ₃	CH ₃	Br	F	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	99
82	SO ₂	CH ₃	CH ₃	Br	F	F	176
83	S	CH ₃	CHF ₂	Br	F	F	100
84	SO ₂	CH ₃	CH ₃	Br	F	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	153
85	S	CH ₃	CHF ₂	Br	F		
86	S	CH ₃	CHF ₂	Br	F	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	88
87	S	CH ₃	CH ₃	H	F	F	118
88	S	CH ₃	CF ₃	H	F	F	67
89	S	CH ₃	CHF ₂	Br	F		105
90	SO ₂	CH ₃	CH ₃	Br	F		131
91	S	CH ₃	CHF ₂	Br	F		125

Bsp.-Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelzpunkt (°C)
92	SO ₂	CH ₃	CH ₃	Br	F		
93	S	CH ₃	CHF ₂	Br	F		105
94	SO ₂	CH ₃	CH ₃	Br	F		123
95	S	CH ₃	CH ₃	Cl	F	F	75
96	S	CH ₃	CH ₃	Br	F		101

Die in Tabelle 1 als Beispiel 47 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

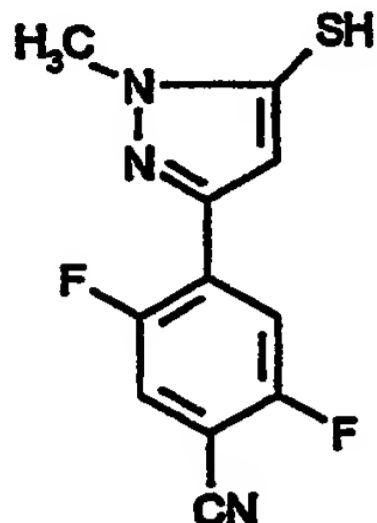


Zu einer Lösung von 6,0 g (23 mMol) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-methylmercapto-1H-pyrazol in 80 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur (ca. 20°C) unter Rühren eine Lösung von 4,2 g (26 mMol) Brom in 10 ml Dichlormethan. Die Reaktionsmischung wird ca. 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, mit 20 ml Dichlormethan verdünnt und nacheinander mit verdünnter Natriumhydrogensulfit-, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahl-

vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 7,0 g (88,5% der Theorie) 4-Brom-3-(4-cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-mercapto-1H-pyrazol als kristallinen Feststoff v m Schmelzpunkt 100°C.

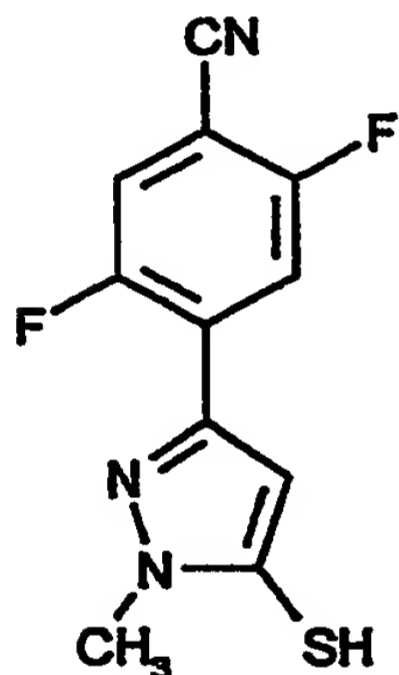
Die in Tabelle 1 als Beispiel 79 aufgeführt Verbindung kann beispielsweise wi folgt hergestellt werden:



Eine Mischung aus 2,4 g (10 mMol) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol, 6,7 g (30 mMol) Phosphor(V)-sulfid und 50 ml Xylol wird 9 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand mit 50 ml 2N-Natronlauge verrührt. Dann wird filtriert und das Filtrat wird mit 2N-Salzsäure angesäuert. Das hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,6 g (64% der Theorie) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-mercapto-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 137°C.

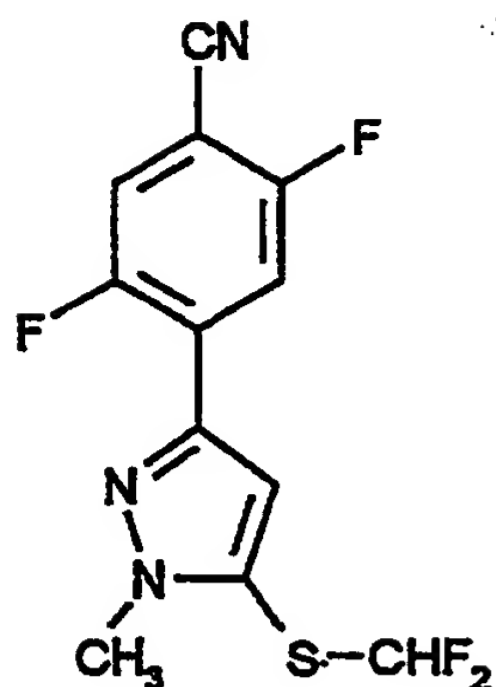
Die in Tabelle 1 als Beispiel 79 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise auch wie folgt hergestellt werden:



Zu einer Suspension von 13,5 g (0,12 Mol) Kalium-t-butylat in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -20°C innerhalb von ca. 30 Minuten tropfenweise eine Lösung von 10,9 g (0,06 Mol) 1-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-ethanon in 50 ml Tetrahydrofuran. Die Mischung wird ca. 30 Minuten bei -20°C geführt und dann mit 4,6 g (0,06 Mol) Schwefelkohlenstoff (CS₂) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten gibt man nacheinander 7,3 g (0,12 Mol) Essigsäure und 5,6 g (0,12 Mol) Methylhydrazin dazu und läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird dann auf 250 ml Eiswasser ausgetragen und mit Dichlormethan gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit Salzsäure auf pH 1 eingestellt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte der salzsäuren Lösung werden mit Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 5,6 g (37% der Theorie) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-mercapto-1H-pyrazol als kristallinen gelben Feststoff vom Schmelzpunkt 137°C.

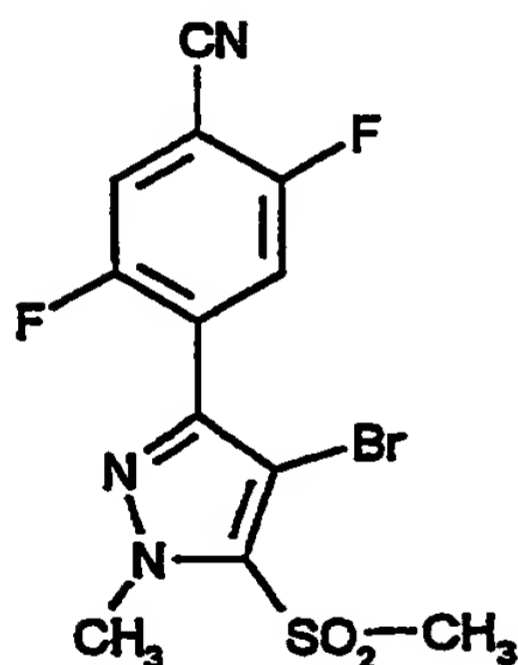
Die in Tabelle 1 als Beispiel 80 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



Eine Lösung aus 5 g (0,02 Mol) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-mercapto-1-methyl-1H-pyrazol in 80 ml N,N-Dimethyl-formamid wird mit 8,3 g (0,06 Mol) Kaliumcarbonat versetzt und auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur leitet man innerhalb von 3 Stunden ca. 10,4 g (0,12 Mol) Chlordifluormethan ein. Nach beendeter Umsetzung wird der überwiegende Teil des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen. Die wäßrige Suspension wird mit 2N-Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 5,2 g (86% der Theorie) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-difluormethylmercapto-1-methyl-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 104°C.

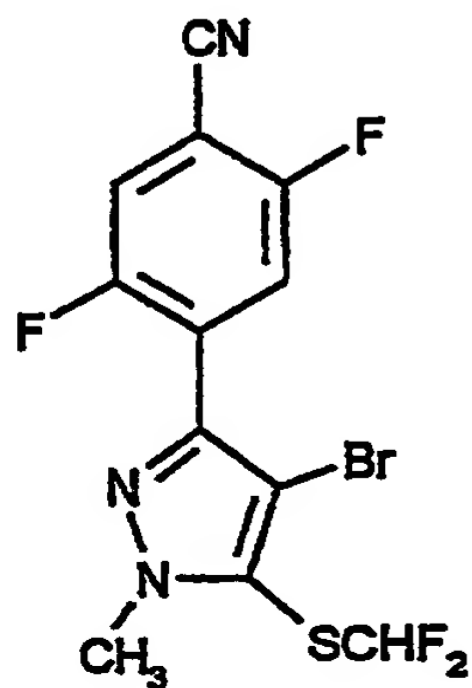
Die in Tabelle 1 als Beispiel 82 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



Zu einer Lösung von 5,5 g (16 mMol) 4-Brom-3-(4-cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-methylmercapto-1H-pyrazol in 100 ml Dichlormethan gibt man bei -5°C unter Rühren eine Suspension von 9,9 g (40 mMol) 70%ige 3-Chlor-perbenzoesäure in 130 ml Dichlormethan. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Filtrat nacheinander mit gesättigter Natriumthiosulfat-, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 5,5 g (91% der Theorie) 4-Brom-3-(4-cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-methylsulfonyl-1H-pyrazol als kristallinen Feststoff vom Schmelzpunkt 176°C.

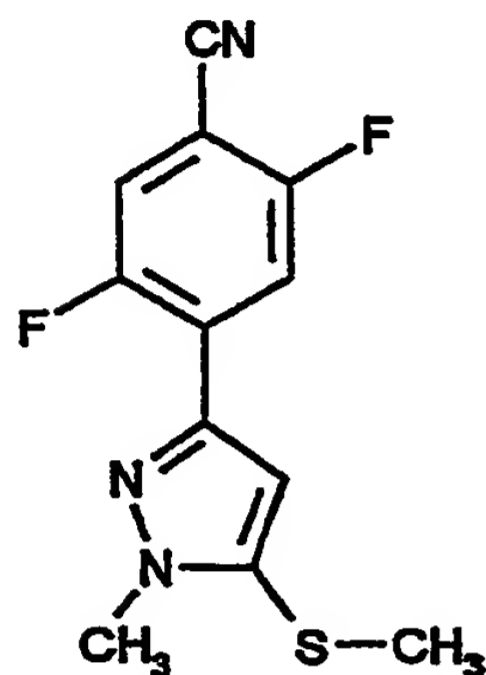
Die in Tabelle 1 als Beispiel 83 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



Zu einer Lösung von 5,1 g (17 mMol) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-difluormethylmercapto-1-methyl-1H-pyrazol in 20 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur (ca. 20°C) unter Rühren eine Lösung von 4,8 g (30 mMol) Brom in 15 ml Dichlormethan. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt, mit 20 ml Dichlormethan verdünnt und nacheinander mit verdünnter Natriumhydrogensulfit-, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 5,8 g (90% der Theorie) 4-Brom-3-(4-cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-difluormethylmercapto-1-methyl-1H-pyrazol als kristallinen Feststoff vom Schmelzpunkt 100°C.

Die in Tabelle 1 als Beispiel 87 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

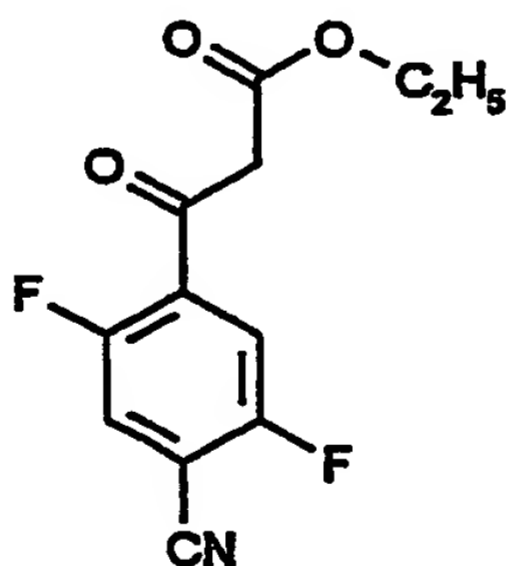


Zu einer Lösung von 6,2 g (22 mMol) 1-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-3,3-bis-(methylthio)-2-propen-1-on in 60 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemperatur (ca. 20°C) 2,5 g (55 mMol) Methylhydrazin. Das Reaktionsgemisch wird 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt und danach auf Eiswasser ausgetragen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Man erhält 5,0 g (86% der Theorie) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-1-methyl-5-methylmercapto-1H-pyrazol vom Schmelzpunkt 118°C.

Ausgangsstoffe der Formel (III)

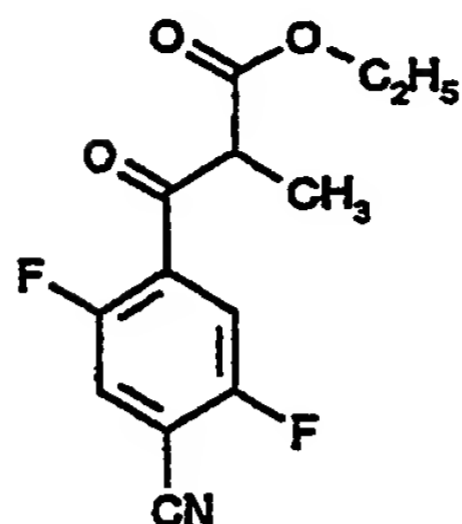
Beispiel (III-1)



Zu einer Mischung aus 251 g (1,48 Mol) Kalium-monoethylmalonat in 2 Liter Acetonitril gibt man bei 10°C bis 15°C nacheinander 147 g (1,46 Mol) Triethylamin und 170 g (1,80 Mol) Magnesiumchlorid (wasserfrei). Die Mischung wird ca. 150 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt, dann auf -10°C bis -5°C abgekühlt und bei dieser Temperatur nacheinander mit 145 g (0,72 Mol) 4-Cyano-2,5-difluor-benzoylchlorid und 14,7 g (0,146 Mol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird dann ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eingeeengt. Der Rückstand wird mit 1,2 Liter Toluol und dann mit 1 Liter 13%iger Salzsäure versetzt. Man rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert vom ausgefallenen Feststoff ab und trennt vom Filtrat die organische Phase ab. Sie wird mit 13%iger Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 173 g (95% der Theorie) 3-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-3-oxo-propionsäure-ethylester vom Schmelzpunkt 44°C als hellgelben, festen Rückstand.

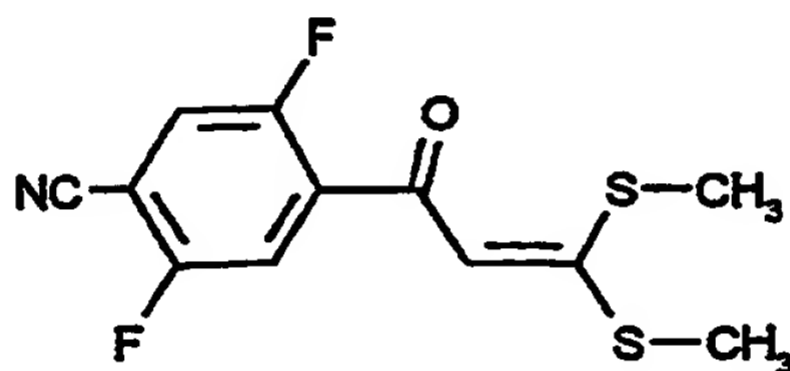
Beispiel (III-2)



Verwendet man Kalium-monoethylmethylmalonat statt Kalium-monoethylmalonat, so erhält man analog Beispiel (III-1) die Verbindung 3-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-2-methyl-3-oxo-propionsäure-ethylester in 93,6%iger Ausbeute als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , d, ppm): 1,20 (t, 3H), 1,50 (d, 3H), 4,17 (q, 2H), 4,32 (q, 1H), 7,48 (dd, 1H), 7,73 (dd, 1H).

Beispiel (III-3)

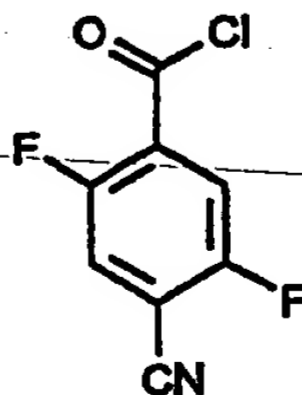


Zu einer Suspension aus 13,5 g (0,12 Mol) Kalium-t-butylat in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -20°C innerhalb von 0,5 Stunden tropfenweise eine Lösung von 10,9 g (0,06 Mol) 1-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-ethanon in 50 ml Tetrahydrofuran. Die Mischung wird ca. 30 Minuten bei -20°C gerührt und dann mit 4,6 g (0,06 Mol) Schwefelkohlenstoff (CS_2) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten gibt man 17,0 g (0,12 Mol) Methyljodid dazu und läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird auf 500 ml Eiswasser ausgetragen, mit Salzsäure auf pH 1 eingestellt und mit 1500 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird mit ca. 20 ml Acetonitril verrührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Man erhält 6,9 g (40% der Theorie) 1-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-3,3-bis-(methylthio)-2-propen-1-on als kristallinen hellgelben Feststoff vom Schmelzpunkt 188°C .

Ausgangsstoffe der Formel (V)

Beispiel (V-1)

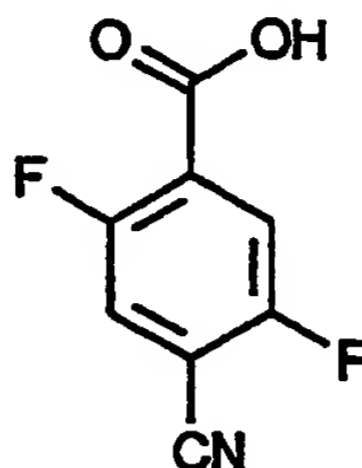


Zu einer Mischung aus 3,4 g (19 mmol) 4-Cyano-2,5-difluor-benzoesäure, 30 ml Tetrachlormethan und einem Tropfen N,N-Dimethylformamid gibt man tropfenweise 6,7 g (56 mmol) Thionylchlorid. Die Reaktionsmischung wird dann ca. 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man abkühlen und filtriert. Vom Filtrat werden dann die flüchtigen Komponenten im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 3,6 g (95,5% der Theorie) 4-Cyano-2,5-difluor-benzoylchlorid als gelbe Flüssigkeit.
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , d, ppm): 7,95 (dd, 1H), 7,54 (dd, 1H).

Ausgangsstoffe der Formel (VI)

Beispiel (VI-1)

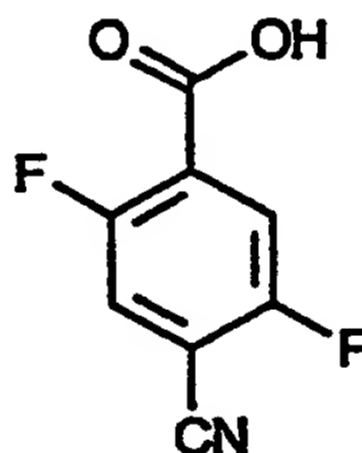


Zu einer Suspension von 8,0 g (50 mMol) Kaliumpermanganat (fein gemörsert) in 100 ml Aceton wird bei maximal 40°C eine Lösung von 5,74 g (29 mMol) 2,5-Difluor-4-nitromethyl-benzonitril in 30 ml Aceton tropfenweise gegeben. Die Reaktionsmischung wird dann ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend mit 2N-Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Braunstein wird durch Filtration entfernt und das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingedunstet. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet, der Rückstand mit wenig Dichlormethan verrührt und abgesaugt.

Man erhält 3,4 g (64% der Theorie) 4-Cyano-2,5-difluor-benzoesäure als kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 159°C.

¹H-NMR (DMSO-D₆, d, ppm): 7,92 (dd, 1H), 8,15 (dd, 1H), 14,10 (s, breit, 1H).

Beispiel (VI-2)



Stufe 1

Eine Mischung aus 9,5 g (50 mMol) 2,4,5-Trifluor-benzoesäure-methylester, 2,7 g (55 mMol) Natriumcyanid und 100 ml N,N-Dimethyl-formamid wird 3 Tage bei ca. 25°C gerührt und anschließend über Aktivkohle filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingedunstet und der Rückstand aus Cyclohexan/Essigsäureethylester (Vol.: 9 : 1) umkristallisiert.

Man erhält 4,0 g (41% der Theorie) 4-Cyano-2,5-difluor-benzoesäure-methylester vom Schmelzpunkt 60°C.

Stufe 2

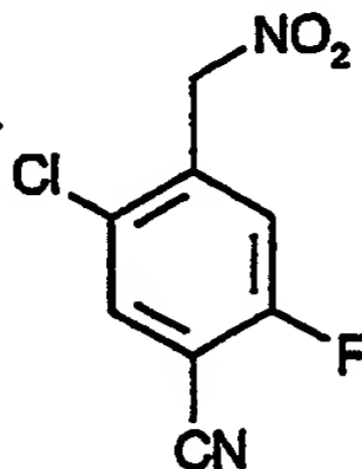
Eine Mischung aus 0,83 g (4,4 mMol) 4-Cyano-2,5-difluor-benzoesäure-methylester, 0,49 g (4,4 mMol) Kalium-t-butylat, 50 ml Diethylether und 10 ml Wasser wird 12 Stunden bei ca. 23°C gerührt. Anschließend wird mit konz. Salzsäure angesäuert, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 0,50 g (62% der Theorie) 4-Cyano-2,5-difluor-benzoesäure als kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 159°C.

Analog Beispiel (VI-1) oder (VI-2) können beispielsweise auch die Verbindungen 5-Chlor-4-cyano-2-fluor-benzoesäure (Schmelzpunkt: 147°C) und 2-Chlor-4-cyano-5-fluor-benzoesäure (Schmelzpunkt: 163°C) hergestellt werden.

Ausgangsstoffe der Formel (VII)

Beispiel (VII-1)



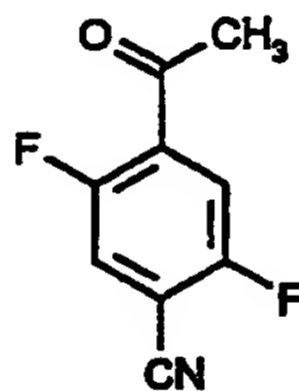
3,7 g (60 mMol) Nitromethan werden zusammen mit 80 ml Essigsäureethylester und 18,2 g (120 mMol) Diazabicycloundecen (DBU) vorgelegt und auf -10°C abgekühlt. Dann wird eine Lösung von 8,7 g (50 mMol) 5-Chlor-2,4-difluor-benzonitril in 50 ml Essigsäureethylester tropfenweise dazu gegeben, die Reaktionsmischung wird ca. 15 Stunden im Eisbad gerührt und anschließend mit 2N-Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter wäßriger Kochsalzlösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 9,7 g (73,6%ig, d. h. 67% der Theorie) 5-Chlor-2-fluor-4-nitromethylbenzonitril als amorphen Rückstand, der ohne weitere Reinigung für die nächste Umsetzungsstufe eingesetzt werden kann.

Analog Beispiel (VII-1) können beispielsweise auch die Verbindungen 2,5-Difluor-4-nitromethyl-benzonitril (Schmelzpunkt: 100°C) und 2-Chlor-5-fluor-4-nitromethyl-benzonitril (Schmelzpunkt: 35°C) hergestellt werden.

Ausgangsstoffe der Formel (X)

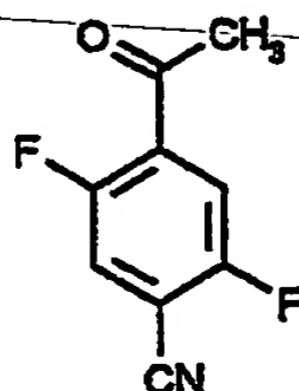
Beispiel (X-1)



5,16 g (24 mMol) 2,5-Difluor-4-(1-nitro-ethyl)-benzonitril werden in 50 ml Essigsäure gelöst, die Mischung wird 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten in ca. 200 ml Wasser eingetragen. Dann wird mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase nacheinander mit Wasser, gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und mit gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand mehrere Male mit heißem n-Hexan extrahiert. Von den vereinigten Extraktionslösungen wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 2,72 g (62% der Theorie) 1-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-ethanon als farblosen, kristallinen Rückstand vom Schmelzpunkt 42°C .

Beispiel (X-2)



5,4 g (0,11 Mol) Natriumcyanid (gemahlen) werden in 200 ml N,N-Dimethyl-formamid mit 17,4 g (0,10 M l) 2,4,5-Trifluor-acetophenon 12 Stunden bei 25°C gerührt. Die Mischung wird abgesaugt, das Filtrat über Aktivkohle filtriert und vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 10,4 g (57% der Theori) 1-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-ethanon als amorphen Rückstand.

IR-Spektrum: 1698 cm^{-1} (CO), 2240 cm^{-1} (CN).

Anwendungsbeispiel

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether.

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% — keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% — totale Vernichtung.

In diesem Test zeigen bei Aufwandmengen von 60 und 125 g/ha beispielsweise die Verbindungen gemäß der Herstellungsbeispiele 3, 4, 7, 8, 10, 11, 12, 13 und 15 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Mais (5%), Soja (0–30%) und Baumwolle (0–30%) sehr starke Wirkung gegen Unkräuter wie Digitaria (80–100%), Setaria (70–100%), Amaranthus (100%), Datura (90–100%) und Solanum (100%).

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether.

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5–15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

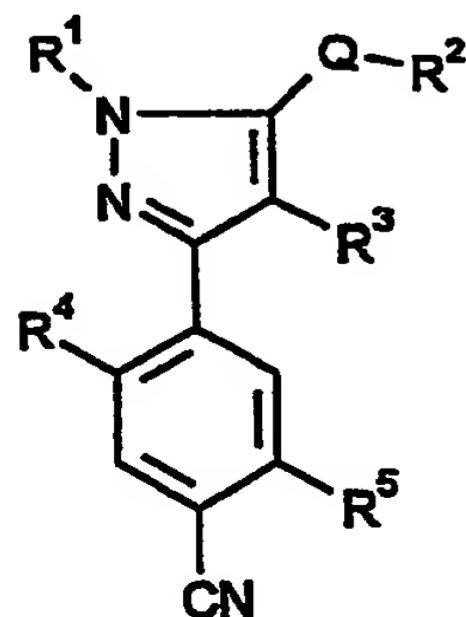
0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung.

In diesem Test zeigen bei Aufwandmengen von 20 und 60 g/ha beispielsweise die Verbindungen gemäß der Herstellungsbeispiele 3, 4, 7, 8, 10, 11, 12, 13 und 15 sehr starke Wirkung gegen Unkräuter wie Abutilon (100%), Chenopodium (95–100%), Solanum (100%), Digitaria (70–100%) und Setaria (80–100%).

Patentansprüche

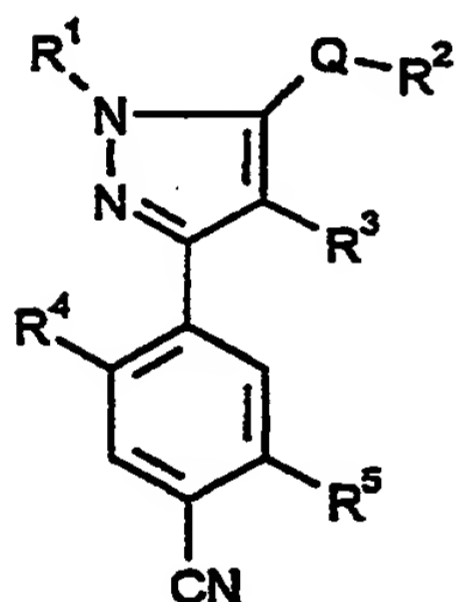
1. 3-Cyanoaryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I)



(I),

dadurch gekennzeichnet, daß

Q für Sauerstoff (O), Schwefel (S), SO oder SO₂ steht,
R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,
R² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,
R³ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht und
R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Hydroxyamino, Halogen, oder für einen der Reste —Q—R⁶, —NH—R⁶, —NH—O—R⁶, —NH—SO₂—R⁶, —N(SO₂—R⁶)₂, —CQ¹—R⁶, —CQ¹—Q²—R⁶, —CQ¹—NH—R⁶, —Q²—CQ¹—R⁶, —NH—CQ¹—R⁶, —N(SO₂—R⁶)(CQ¹—R⁶), —Q²—CQ¹—Q²—R⁶, —NH—CQ¹—Q²—R⁶ oder —Q²—CQ¹—NH—R⁶ steht,
wobei Q¹ und Q² jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen und R⁶ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,
wobei die Verbindungen 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-phenyl)-4-brom-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-nitro-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethylsulfonylamino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-ethoxycarbonylmethoxy-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-methylthio-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxypyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-amino-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-hydroxy-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-chlor-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol, 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-aminosulfonyl-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol und 1-Methyl-3-(4-cyano-2-fluor-5-fluorsulfonyl-phenyl)-4-chlor-5-difluormethoxy-pyrazol ausgenommen sind.
2. Verfahren zur Herstellung von 3-Cyanoaryl-pyrazolen der allgemeinen Formel (I)

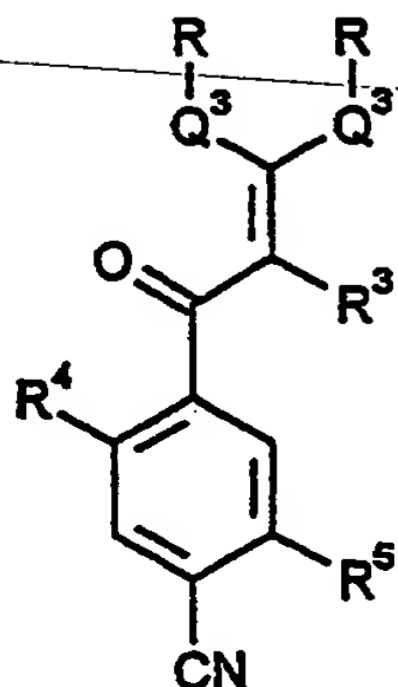


(I),

in welcher
R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,
dadurch gekennzeichnet, daß man
Hydrazin oder dessen Derivate der allgemeinen Formel (II)



in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
mit Cyanoarylcabonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)



(III),

in welcher

R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

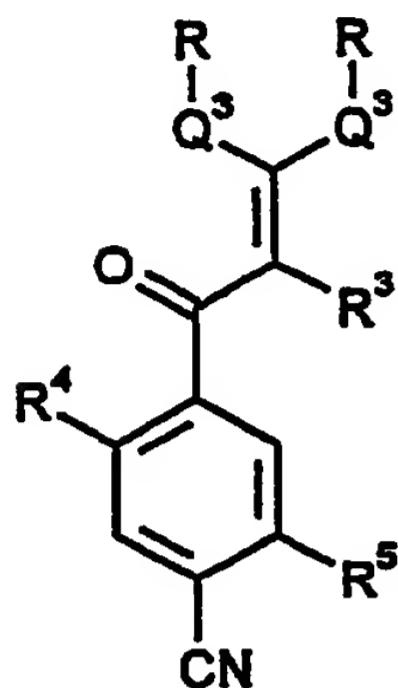
Q^3 für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für Wasserstoff oder Alkyl steht,

— und/oder gegebenenfalls Tautomeren der Verbindungen der Formel (III) —

umsetzt, und gegebenenfalls an den erhaltenen Verbindungen der Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

3. Cyanoarylverbindungen der allgemeinen Formel (III)



(III),

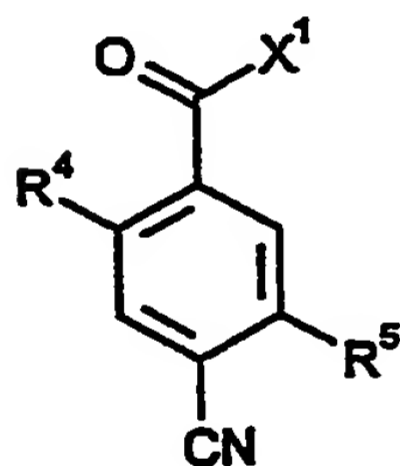
in welcher

R^3 , R^4 und R^5 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und

Q^3 für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für Wasserstoff oder Alkyl steht.

4. Cyanobenzoylhalogenide der allgemeinen Formel (V)



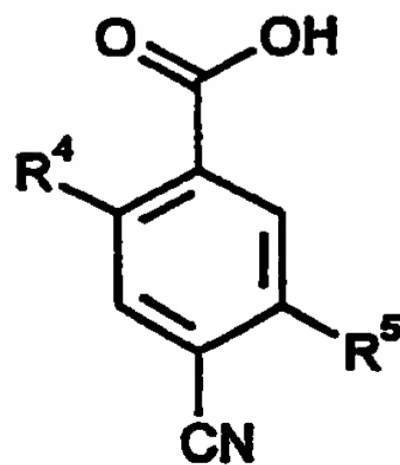
(V),

in welcher

R^4 und R^5 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und

X^1 für Halogen steht.

5. 4-Cyanobenzoesäuren der allgemeinen Formel (VIa)

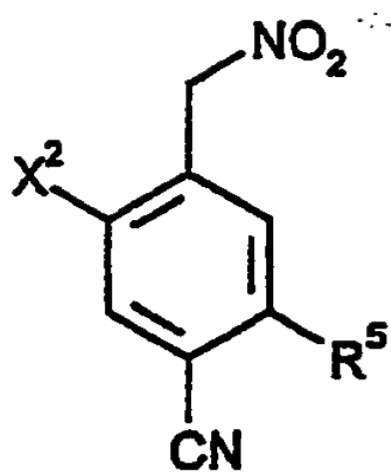


(VIa)

in welcher

R^4 und R^5 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,

6. Nitromethylbenzonitrile der allgemeinen Formel (VII)



(VII),

in welcher

R⁵ die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat und
X² für Halogen steht.

7. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Cyanoarylpyrazol der
allgemeinen Formel (I) gemäß dem Anspruch 1. 15

8. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Cyanoaryl-
pyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren
Lebensraum einwirken läßt.

9. Verwendung von 3-Cyanoarylpyrazolen der allgemeinen Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 zur Bekämp- 20
fung von unerwünschten Pflanzen.

10. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Cyanoarylpyra-
zole der allgemeinen Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven
Substanzen vermischt.

- Leerseite -